

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001284611
PUBLICATION DATE : 12-10-01

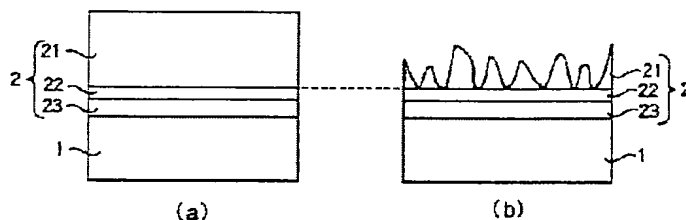
APPLICATION DATE : 29-03-00
APPLICATION NUMBER : 2000090563

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : YAMAMOTO TAKESHI;

INT.CL. : H01L 31/04

TITLE : PHOTOVOLTAIC DEVICE



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low-price, photovoltaic device having a high conversion efficiency.

SOLUTION: In this photovoltaic device, an amorphous thin film semiconductor layer having internally a semiconductor junction and a back face metal film are formed in this order on a transparent conductive film 2 in which recesses and projections are formed on the surface by etching. The transparent conductive film 2 is formed in a multiplayer structure comprising a first transparent conductive film layer 21, a thin film metal layer 22 as an etching stopper, and a second transparent conductive film layer 23 from a side coming into contact with the semiconductor layer. A magnitude of the recesses and projections in a depth direction is controlled according to a film thickness of the first transparent conductive film layer 21 on the uppermost surface by exploiting a fact that the etching is stopped by the thin film metal layer 22.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-284611

(P2001-284611A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001. 10. 12)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

テームコード* (参考)

M 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-90563 (P2000-90563)

(22) 出願日 平成12年 3 月29日 (2000. 3. 29)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 丸山 英治

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 山本 武志

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100085213

弁理士 鳥居 洋

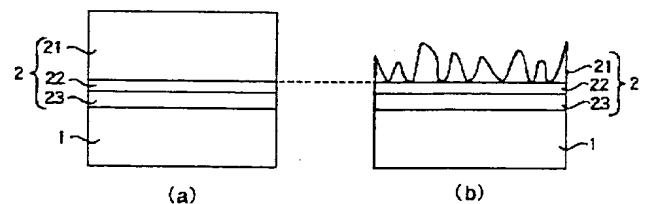
F ターム (参考) 5F051 AA09 FA02 FA06 FA18 FA19
GA03

(54) 【発明の名称】 光起電力装置

(57) 【要約】

【課題】 この発明は、安価で高い変換効率を有する光起電力装置を得ることを目的とする。

【解決手段】 表面にエッチングにより凹凸が形成された透明導電膜 2 上に内部に半導体接合を有する非晶質薄膜半導体層と裏面金属膜とがこの順序で形成された光起電力装置であって、透明導電膜 2 は、前記半導体層と接する側から第 1 透明導電膜層 2 1 とエッチングストップとなる薄膜金属層 2 2 と第 2 透明導電膜層 2 3 との多層構造で形成されている。エッチングが薄膜金属層 2 2 により停止することを利用して最表面の第 1 透明導電膜 2 1 の膜厚により深さ方向の凹凸の大きさが制御される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面にエッチングにより凹凸が形成された透明導電膜上に内部に半導体接合を有する非晶質薄膜半導体層と裏面金属膜とがこの順序で形成された光起電力装置であって、前記透明導電膜は、前記半導体層と接する側から透明導電膜層とエッチングストッパとなる薄膜金属層と透明導電膜層との多層構造で形成されていることを特徴とする光起電力装置。

【請求項2】 前記薄膜金属層の膜厚は100Å以下25Å以上であることを特徴とする請求項1に記載の光起電力装置。

【請求項3】 前記エッチングは酸を用いたウェットエッチング又はハロゲン系ガスを用いたドライエッチングにより行われることを特徴とする請求項1に記載の光起電力装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、光起電力装置に関し、特に光散乱効果等を有する表面に凹凸が形成された透明導電膜を用いた光起電力装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、非晶質太陽電池装置用の透明導電膜としては、基板に熱CVD法により形成した表面に凹凸形状が設けられた SnO_2 膜が用いられている。この SnO_2 膜の凹凸は太陽電池の光反射ロス防止効果、光散乱効果により短絡電流の大幅向上及びエネルギー変換効率の向上に寄与してきた。

【0003】しかしながら、熱CVD法による凹凸形状を有する SnO_2 膜の作製は、500℃以上の高温プロセスを必要とし、しかも良好な凹凸形状と低い抵抗率を得るためには7000Å程度の膜厚が必要であり、太陽電池のコストアップの大きな要因となっていた。

【0004】これに対して、ガラス基板上に200℃以下の低温でZnO膜をスパッタリングにより形成し、塩酸(HCl)でエッチングすることにより、表面を凹凸化する技術が報告され、太陽電池装置のコスト低減が期待されている。

【0005】図2に上記したZnO膜による透明導電膜の製造方法を示す。図2(a)に示すように、5wt%のGaドーピングZnOをターゲットに用いてDCスパッタリング法によりガラス基板1上に約1μmのZnO:Ga膜2を形成する。この形成条件は、100℃、200W、66.5PaでArガスを用いて堆積した。その後、0.5%の塩酸(HCl)水溶液を用いて室温にて20秒間エッチングすることにより、図2(b)に示す如く、表面に約2500Å程度の凹凸が形成される。これは、多結晶と非晶質状態の混在したZnO:Ga膜内のエッチングされやすい非晶質部が選択的にエッチングにより除去されたためであると考えられる。

【0006】しかしながら、上記した方法によると、局

所的に平均的な凹凸よりも大きく且つ深いエッチング部が形成される。この凹凸の山と谷の高低差は2500Å±2000Åと±80%もの分布が見られる。このように、凹凸の山と谷の高低差が大きい場合には、この上に形成される非晶質薄膜半導体層の膜厚の不均一性に起因した電界分布による電圧及び F_v 、 F_n の低下、リーク成分の増加による F_v 、 F_n の低下、光閉じこめ効果の低下による電流の低下が発生し、変換効率の大幅な低下に繋がることを確認されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、従来多く用いられている熱CVDにより形成した凹凸を有する SnO_2 透明導電膜では、500℃以上の高温プロセスを必要とし、しかも良好な凹凸形状と低い抵抗率を得るためには7000Å程度の厚膜が必要となり、太陽電池のコストアップの大きな要因となっていた。

【0008】また、ガラス基板上に200℃以下の低温でZnO単膜をスパッタリングにより形成し、塩酸によりエッチングすることにより表面を凹凸化する技術を用いた透明導電膜ではコスト低減が期待されるものの、高い変換効率実現に重要な凹凸の大きさ及び山谷の高さが揃った均一な凹凸表面を有するZnO膜を得るのが困難であった。

【0009】この発明は、これら問題点を解決して、安価で高い変換効率を有する光起電力装置を得ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明は、表面にエッチングにより凹凸が形成された透明導電膜上に内部に半導体接合を有する非晶質薄膜半導体層と裏面金属膜とがこの順序で形成された光起電力装置であって、前記透明導電膜は、前記半導体層と接する側から透明導電膜層とエッチングストッパとなる薄膜金属層と透明導電膜層との多層構造で形成されていることを特徴とする。

【0011】前記薄膜金属層の膜厚は100Å以下25Å以上にするとい。

【0012】また、前記エッチングは酸を用いたウェットエッチング又はハロゲン系ガスを用いたドライエッチングにより行うことができる。

【0013】上記した構成によれば、エッチングが薄膜金属層により停止され、半導体層と接する側から透明導電膜層の膜厚により深さ方向の凹凸の大きさを制御することができる。その結果、従来困難であった、高い変換効率実現に重要な凹凸の大きさ及び山谷の高さが揃った均一な凹凸形状を有する透明導電膜を薄膜にて得ることが可能となり、太陽電池のコスト低減と特性の向上を両立することが可能となる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態につき図面を参照して説明する。上述したように、スパッタ

リング法により形成されたZnO膜をエッチングすると、多結晶と非晶質状態の混在したZnO膜内のエッチングされやすい非晶質部が選択的にエッチングにより除去され、表面に凹凸が形成される。しかしながら、局所的に平均的な凹凸よりも大きく且つ深いエッチング部が観察される。この発明は、この局所的な過剰エッチングによる凹凸の山と谷の高低差を±20%以下望ましくは±10%以下の分布に抑制するものである。

【0015】このため、この発明では、光起電力装置の光入射側に用いる透明導電膜2として、表面にエッチングにより凹凸を形成するための出発透明導電膜が、少なくとも半導体と接する側から第1の透明導電膜層21、薄膜金属層22、第2の透明導電膜層23の多層積層膜で構成する。そして、この多層積層膜をエッチングすると、エッチングが薄膜金属層22により停止する。この結果、最表面の第1の透明導電膜21の膜厚により深さ方向の凹凸の大きさが制御される。

【0016】次に、この発明にかかる透明導電膜の具体的な製造方法につき説明する。図1(a)に示すように、まず、5wt%のGaドーパZnOをターゲットに用いてDCスパッタリング法により、100℃、200W、66.5Paの条件でArガスを用いてガラス基板1上に第2透明導電膜層23として、膜厚500ÅのZnO:Ga膜を堆積する。そして、その上に同じくスパッタリング法にて、100℃、200W、66.5Paの条件で、Arガスを用いて薄膜金属層22として膜厚50ÅのAg膜を堆積する。最後に最表面の第1透明導電膜層21として、100℃、200W、66.5Paの条件で形成した膜厚5000ÅのZnO:Ga膜を堆積する。

【0017】その後、0.5%のHCl水溶液を用いて室温にて20秒間エッチングする。このエッチング処理により、図1(b)の如く、Ag膜からなる薄膜金属層22近傍でエッチングが停止し、凹凸の山と谷の高低差が約±5%と極めて良好な範囲でおさまることが確認さ

れた。

【0018】次に、第2透明導電膜層23、薄膜金属層22の形成条件及び膜厚を固定し、最表面の第1透明導電膜層21であるZnO:Ga膜を100℃、200W、66.5Paの条件にて、膜厚を5000Å、4500Å、4000Åと変化させて形成した。このようにして形成した3種類の透明導電膜2を0.5%のHCl水溶液を用いて室温にて20秒間エッチングした。エッチング後の凹凸の山と谷の高低差及び高低差の分布を表1にまとめる。表1の結果より、出発材料の最表面の第1透明導電膜層21の膜厚を変化させることにより、凹凸の山谷の高低差を極めて精度良く制御できることが明らかになった。更に、いずれの場合も凹凸の山と谷の高低差が約±5%以下の極めて良好な分布が得られた。

【0019】また、比較のために、5wt%のGaドーパZnOをターゲットに用いてDCスパッタリング法によりガラス基板上に約1μmのZnO:Gaを図2(a)の如く形成した。形成条件は、100℃、200W、66.5PaでArガスを用いて堆積を行った。その後、0.5%のHCl水溶液を用いて室温にて20秒間エッチングした。この結果、図2(b)の如く約2500Å程度の凹凸が形成された。

【0020】しかし、図2(b)を見ると、局所的に平均的な凹凸よりも大きく且つ深いエッチング部が観察され、凹凸の山と谷の高低差は2500Å±2000Åと±80%もの分布が見られ、太陽電池に適用した際には後述する表2のように曲線因子(F_{sc}/F_{oc})が大幅に低下することがわかっている。凹凸の山と谷の高低差が大きい場合は、ドーパ層の膜厚の不均一性に起因した電界分布による電圧及びF_{sc}/F_{oc}の低下、リーク成分の増加によるF_{sc}/F_{oc}の低下、光閉じこめ効果の低下による電流の低下が発生し、変換効率の大幅な低下に繋がるということが確認されている。

【0021】

【表1】

第1透明導電膜層 膜厚(Å)	凹凸の山と谷 の高低差(Å)	高低差の分布(%)
5000	2500	5
4500	2000	3
4000	1500	1

【0022】次に、上記した方法により透明導電膜が形成された基板を用いて図3に示す非晶質太陽電池装置を形成した。ガラス基板1上に形成されたこの発明の特徴とする透明導電膜2上に膜厚100Åのp型の非晶質シリコンカーバイドからなる第1の非晶質薄膜半導体層3、膜厚2500Åのi型の非晶質シリコン膜からなる第2の非晶質薄膜半導体層4、膜厚200Åのn型の非晶質シリコン膜からなる第3の非晶質薄膜半導体層5がプラズマCVD法により順次積層されて設けられる。そ

して、この上にアルミ(Al)、銀(Ag)等からなる裏面金属膜6がスパッタ法により形成される。

【0023】非晶質半導体層は、公知のRFプラズマCVD(13.56MHz)を用いて形成温度は100〜300℃、反応圧力は5〜100Pa、RFパワーは1〜500mW/cm²にて形成した。発電層の光学ギャップE_{opt}は1.60eV、膜厚〜2500Åのシングル接合構造であり、p、n層も公知のRFプラズマCVDを用いて形成し、ドーピング量(p層ではボロン原

子／シリコン原子、 n 層ではリン原子／シリコン原子）1％、 p 層膜厚 $\sim 100\text{\AA}$ 一定、 n 層膜厚 100\AA とした。

【0024】表2は、この発明の実施形態である表1に示す3種類の透明導電膜2を形成したガラス基板を用いた太陽電池装置及び図2（b）に示す従来の方法により形成した基板を用いた太陽電池装置の規格化I-Vパラ

メータを示す。

【0025】規格化は、従来標準的に用いられている熱CVDにより形成した膜厚 7000\AA の SnO_2 基板を用いた場合の各パラメータにより行った。

【0026】

【表2】

	Voc	Isc	F.F.	Eff
図2(b)の基板を用いた場合	0.95	0.95	0.82	0.74
第1透明導電膜層膜厚5000Å	1.01	1.04	1.01	1.06
第1透明導電膜層膜厚4500Å	1.01	1.02	1.02	1.05
第1透明導電膜層膜厚4000Å	1.01	1.00	1.03	1.04

【0027】その結果、図2（b）の基板を用いた場合には局所的に平均的な凹凸よりも大きく且つ深いエッチング部が形成されたために、従来標準的に用いられている熱CVDにより形成した SnO_2 を透明導電膜として設けた基板に比べて約2割のF.F.の低下が見られた。それに対して、この発明の実施の形態である表1に示す透明導電膜を設けた基板を用いた場合は、比較的大きな凹凸構造が従来の SnO_2 基板よりも均一に形成されたため、短絡電流、F.F.とともに良好な値が得られた。

【0028】また、第1透明導電膜層21の膜厚が 5000\AA から 4000\AA と薄くなるにつれて、短絡電流が減少するのは、凹凸の大きさが小さくなることと対応し、F.F.が増加するのは凹凸の山谷高低差が小さくなることにより、ドーブ層（非晶質薄膜半導体）の膜厚の不均一性に起因した電界分布が軽減されたことと対応すると思われる。

【0029】以上の如くこの発明の実施の形態を用いることにより、出発材料の透明導電膜を従来の 1\mu m から

4550\AA （第2透明導電膜層23（ $\text{ZnO}:\text{Ga}$ ） $\sim 500\text{\AA}$ ／金属薄膜層22（ Ag ） $\sim 50\text{\AA}$ ／第1透明導電膜層21（ $\text{ZnO}:\text{Ga}$ ） $\sim 4000\text{\AA}$ ）と薄膜化した状態でなおかつ高い変換効率を得られた。

【0030】次に、第2透明導電膜層23、最表面の第1透明導電膜層21である $\text{ZnO}:\text{Ga}$ の膜厚を 500\AA 、 4000\AA にそれぞれ固定し、薄膜金属層22である Ag 膜を 100°C 、 200W 、 66.5Pa の条件にて、膜厚を 25\AA 、 50\AA 、 100\AA 、 200\AA と変化させて形成する。そして、これら膜を、0.5％の HCl 水溶液を用いて室温にて20秒間エッチングした。このようにして形成したこの発明にかかる透明導電膜を有するガラス基板を用いて太陽電池装置を形成した。この太陽電池装置の規格化I-Vパラメータを表3に示す。規格化は従来標準的に用いられている熱CVDにより形成した膜厚 7000\AA の SnO_2 基板を用いた場合の各パラメータにより行った。

【0031】

【表3】

	Voc	Isc	F.F.	Eff
薄膜金属層膜厚25Å	1.01	1.02	1.01	1.04
薄膜金属層膜厚50Å	1.01	1.00	1.03	1.04
薄膜金属層膜厚100Å	1.01	0.97	1.03	1.01
薄膜金属層膜厚200Å	1.01	0.85	1.03	0.88

【0032】表3より、薄膜金属層膜22の膜厚が 25\AA から 200\AA のいずれの場合も、薄膜金属層がエッチング停止層として極めて有効であり、凹凸の大きさ、分布が $1500\text{\AA} \pm 1\%$ の極めて良好な範囲であることが確認された。しかし、薄膜金属層が 100\AA 以上では急激に短絡電流が低下している。これは Ag 層の吸収、光干渉パターンの変化によると思われる。

【0033】更に同様の実験を透明導電膜2の材料として $\text{ZnO}:\text{Al}$ を用いて行ったところ、同じ効果が確認された。

【0034】以上の如く、光起電力装置の光入射側に用いる透明導電膜にエッチングにより凹凸を形成するため

の出発透明導電膜が、少なくとも半導体と接する側から第1透明導電膜層／薄膜金属層／第2透明導電膜層から構成され、エッチングが薄膜金属層により停止することを利用して最表面の第1透明導電膜の膜厚により深さ方向の凹凸の大きさを制御する。この結果、従来困難であった、高い変換効率実現に重要な凹凸の大きさ及び山谷の高さが揃った均一な凹凸透明導電膜付基板を薄膜にて得ることが可能となり、太陽電池のコスト低減と特性の向上を両立することが可能となることが確認された。

【0035】また、上記した実施の形態においては、薄膜金属層として Ag を用いたが、これ以外に Au 、 Ti 、 TiN などの金属も用いても同様の効果が得られ

る。

【0036】また、上記した実施形態においては、透明導電膜のエッチングを塩酸を用いてウェットエッチングにより行っているが、ハロゲン系ガスを用いたドライエッチングにより透明導電膜のエッチングを行ってもよい。

【0037】さらに、透明導電膜の材料として、ZnOを用いているが、ITO膜や、SnO₂膜を用いても同様の効果が得られる。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、この発明は、光起電力装置の光入射側に用いる透明導電膜にエッチングにより凹凸を形成するための出発透明導電膜が、少なくとも半導体と接する側から第1透明導電膜層／薄膜金属層／第2透明導電膜層で構成し、エッチングが薄膜金属層により停止することを利用して最表面の第1透明導電膜の膜厚により深さ方向の凹凸の大きさを制御することができ、高い変換効率実現に重要な凹凸の大きさ及び山谷の高さが揃った均一な凹凸形状を有する透明導電膜が薄膜にて得ることが可能となり、太陽電池のコスト低減と特性の向上を両立することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に用いられる透明導電膜を示す断面図であり、(a)は、5wt%のGaドープのZnOをターゲットに用いてDCスパッタリング法により基板上にZnO膜を形成した状態を示し、(b)はエッチングにより表面に凹凸を形成した状態を示す。

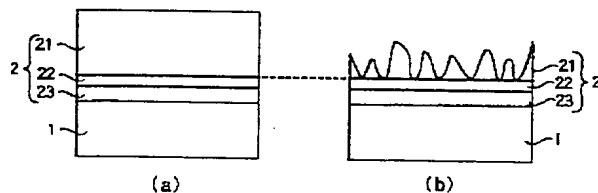
【図2】従来の透明導電膜を示す断面図であり、(a)は、5wt%のGaドープのZnOをターゲットに用いてDCスパッタリング法により基板上にZnO膜を形成した状態を示し、(b)はエッチングにより表面に凹凸を形成した状態を示す。

【図3】この発明の光起電力装置を示す断面図である。

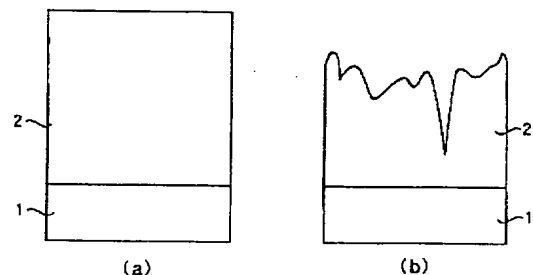
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明導電膜
- 21 第1透明導電膜層
- 22 薄膜金属
- 23 第2透明導電膜層
- 3 第1の非晶質薄膜半導体層
- 4 第2の非晶質薄膜半導体層
- 5 第3の非晶質薄膜半導体層
- 6 裏面金属膜

【図1】



【図2】



【図3】

